

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-165814

(43)Date of publication of application : 10.06.2003

(51)Int.Cl. C08F236/12
C08F 2/00
C08J 5/02
// C08L 9:02

(21)Application number : 2001-363419

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 28.11.2001

(72)Inventor : OTA HISANORI
TOYAMA ATSUSHI
KODAMA KAZUMI

(54) DIP MOLDING LATEX, METHOD FOR PRODUCING THE LATEX, DIP MOLDING COMPOSITION, AND DIP MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dip molded product excellent in a touch feeling and having excellent tensile strength, to provide a dip molding composition capable of giving the dip molded product, to provide a dip molding latex capable of being used for the dip molding composition, and to provide a method for producing the latex.

SOLUTION: This dip molding latex comprises the latex of a copolymer which is given by copolymerizing 100 pts.wt. of a monomer mixture comprising 65-84.5 pts.wt. of a conjugated diene monomer, 15-25 pts.wt. of an ethylenic unsaturated nitrile monomer, 0.5-10 pts.wt. of an ethylenic unsaturated acid monomer, and 0-19.5 pts.wt. of the other ethylenic unsaturated monomer capable of copolymerizing with the monomers, wherein the copolymer has a first glass transition temperature (Tg1) and a second glass transition temperature (Tg2), so that a difference between Tg1 and Tg2 is not more than 20° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-165814
(P2003-165814A)

(43)公開日 平成15年6月10日(2003.6.10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 F 236/12		C 0 8 F 236/12	4 F 0 7 1
2/00		2/00	A 4 J 0 1 1
C 0 8 J 5/02	C E Q	C 0 8 J 5/02	C E Q 4 J 1 0 0
// C 0 8 L 9:02		C 0 8 L 9:02	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2001-363419(P2001-363419)

(22)出願日 平成13年11月28日(2001.11.28)

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 太田 久紀

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72)発明者 外山 淳

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72)発明者 児玉 和美

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ディップ成形用ラテックス、その製造方法、ディップ成形用組成物およびディップ成形物

(57)【要約】

【課題】 風合いに優れ、かつ十分な引張強度を有するディップ成形物、該ディップ成形物を与えるディップ成形用組成物、該ディップ成形組成物に使用するディップ成形用ラテックスおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 共役ジエン単量体65～84.5重量部、エチレン性不飽和ニトリル単量体15～25重量部、エチレン性不飽和酸単量体0.5～10重量部およびこれらと共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体0～19.5重量部からなる単量体混合物100重量部を共重合して得られる共重合体ラテックスであって、該共重合体が第1のガラス転移温度(T_{g1})と第2のガラス転移温度(T_{g2})を有し、T_{g1}とT_{g2}との差が20℃以下であることを特徴とするディップ成形用ラテックス。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 共役ジエン単量体 65～84、5 重量部、エチレン性不飽和ニトリル単量体 15～25 重量部、エチレン性不飽和酸単量体 0.5～10 重量部およびこれらと共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体 0～19.5 重量部からなる単量体混合物 100 重量部を共重合して得られる共重合体ラテックスであって、該共重合体が第 1 のガラス転移温度 (T_{g1}) と第 2 のガラス転移温度 (T_{g2}) を有し、T_{g1} と T_{g2} との差が 20℃ 以下であることを特徴とするディップ成形用ラテックス。

【請求項 2】 共役ジエン単量体 65～84、5 重量部、エチレン性不飽和ニトリル単量体 15～25 重量部、エチレン性不飽和酸単量体 0.5～10 重量部およびこれらと共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体 0～19.5 重量部からなる単量体混合物 100 重量部を共重合するに際し、エチレン性不飽和ニトリル単量体の 10～50 重量%を除く単量体混合物の重合反応開始後に、エチレン性不飽和ニトリル単量体の 10～50 重量%を重合反応系に添加して共重合する請求項 1 に記載のディップ成形用ラテックスの製造方法。

【請求項 3】 重合反応系内の重合転化率が 5～95 重量%の範囲にあるときに、エチレン性不飽和ニトリル単量体の 10～50 重量%を重合反応系に添加する請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】 重合反応系内のエチレン性不飽和ニトリル単量体の重合転化率が 40～95 重量%となるように、エチレン性不飽和ニトリル単量体 10～50 重量%を重合反応系に添加する請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 5】 重合反応開始後に添加するエチレン性不飽和ニトリル単量体の 10～50 重量%を 2 分割以上に分けて重合反応系に添加する請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 に記載のディップ成形用ラテックスを含有してなるディップ成形用組成物。

【請求項 7】 請求項 6 に記載のディップ成形用組成物をディップ成形してなるディップ成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ディップ成形用ラテックス、その製造方法、ディップ成形用組成物およびディップ成形物に関し、さらに詳しくは、風合いに優れ、かつ十分な引張強度を有するディップ成形物、該ディップ成形物を与えるディップ成形用組成物、該ディップ成形組成物に使用するディップ成形用ラテックスおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ゴム手袋などのディップ成形物の原料として天然ゴムラテックスが使用されている。しかし、最近では、天然ゴムラテックスに含まれている天然

の蛋白質が、人体の皮膚と接する事によりアレルギー反応を引き起こし、発疹、かゆみ等を引き起こす事が問題となっている。これに対して、合成ゴムラテックスであるアクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックスを使用して得られるゴム手袋は、上記のような問題はないものの、ゴム手袋としての柔軟性（風合い）と引張強度とのバランスに劣る。

【0003】 例えば、WO97/48765 には、カルボキシ変性したアクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックスを含み、酸化亜鉛を配合しないディップ成形用組成物から成形された手袋が開示されているが、この手袋は引張強度に優れるものの、300%伸張時の応力が比較的高く、風合いに劣る。

【0004】 また、米国特許 5,910,533 号公報には、共役ジエン単量体 80～99 重量%、不飽和酸単量体 0～10 重量%およびアクリロニトリル、メタクリル酸メチルなどのその他の不飽和単量体 0～20 重量%を共重合して得られた共重合体ラテックスを用いたディップ成形物が開示され、具体的に、ブタジエン 87 重量部、アクリルニトリル 10 重量部およびメタクリル酸 3 重量部を共重合して得られた共重合体ラテックスが記載されている。このような共重合体ラテックスを使用して得られた手袋は、風合いに優れるものの、引張強度が不十分であり、手袋を装着して作業をした際に破れる懸念がある。

【0005】 さらに、国際公開 WO00/21451 号公報には、特定量のカルボキシ基を有するアクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックスを使用し、それぞれ特定量の硫黄、加硫促進剤および酸化亜鉛を配合したディップ成形用組成物から成形された手袋が開示されている。しかしながら、このような手袋は風合いと引張強度のバランスに劣る。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記事情に鑑み、風合いに優れ、かつ十分な引張強度を有するディップ成形物、該ディップ成形物を与えるディップ成形用組成物、該ディップ成形組成物に使用するディップ成形用ラテックスおよびその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、比較的少量のアクリルニトリルを使用し、かつその一部を重合開始後に重合反応系に添加して得られるカルボキシ変性アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックスを用いることにより、風合いに優れ、かつ十分な引張強度を有するディップ成形物が得られることを見出し、その知見に基づき本発明を完成するに至った。

【0008】 かくして、本発明によれば、共役ジエン単量体 65～84、5 重量部、エチレン性不飽和ニトリル

単量体15～25重量部、エチレン性不飽和酸単量体0.5～10重量部およびこれらと共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体0～19.5重量部からなる単量体混合物100重量部を共重合して得られる共重合体ラテックスであって、該共重合体が第1のガラス転移温度(T_g1)と第2のガラス転移温度(T_g2)を有し、T_g1とT_g2との差が20℃以下であることを特徴とするディップ成形用ラテックスが提供される。また、本発明によれば、共役ジエン単量体65～84.5重量部、エチレン性不飽和ニトリル単量体15～25重量部、エチレン性不飽和酸単量体0.5～10重量部およびこれらと共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体0～19.5重量部からなる単量体混合物100重量部を共重合するに際し、エチレン性不飽和ニトリル単量体の10～50重量%を除く単量体混合物の重合反応開始後に、エチレン性不飽和ニトリル単量体の10～50重量%を重合反応系に添加して共重合する上記のディップ成形用ラテックスの製造方法が提供される。さらに、本発明によれば、上記ディップ成形用ラテックスを含有してなるディップ成形用組成物が提供される。さらに、本発明によれば、上記ディップ成形用組成物をディップ成形してなるディップ成形物が提供される。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。本発明のディップ成形用ラテックスは、共役ジエン単量体65～84.5重量部、エチレン性不飽和ニトリル単量体15～25重量部、エチレン性不飽和酸単量体0.5～10重量部およびこれらと共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体0～19.5重量部からなる単量体混合物100重量部を共重合して得られる共重合体ラテックスであって、該共重合体が第1のガラス転移温度(T_g1)と第2のガラス転移温度(T_g2)を有し、T_g1とT_g2との差が20℃以下である。

【0010】共役ジエン単量体としては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンおよびクロロプレンなどが挙げられる。なかでも、1,3-ブタジエンおよびイソプレンが好ましく、1,3-ブタジエンがより好ましい。これらの共役ジエン単量体は単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。共役ジエン単量体の使用量は、全単量体100重量部に対して、65～84.5重量部、好ましくは68～82重量部、より好ましくは71～80重量部である。この量が少なすぎると風合いに劣り、逆に多すぎると引張強度に劣る。

【0011】エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フマロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -シアノエチルアクリロニトリルなどが挙げられる。なかでも、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルが好ま

しく、アクリロニトリルがより好ましい。これらのエチレン性不飽和ニトリル単量体は単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。エチレン性不飽和ニトリル単量体の使用量は、全単量体100重量部に対して、15～25重量部、好ましくは17～24重量部、より好ましくは18～23重量部である。この量が少なすぎると引張強度に劣り、逆に多すぎると風合いに劣る。

【0012】エチレン性不飽和酸単量体としては、カルボキシ基、スルホン酸基、酸無水物基等の酸性基を含有するエチレン性不飽和単量体であれば特に限定されず、例えば、アクリル酸、メタクリル酸などのエチレン性不飽和モノカルボン酸単量体；イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等のエチレン性不飽和多価カルボン酸単量体；無水マレイン酸、無水シトラコン酸等のエチレン性不飽和多価カルボン酸無水物；スチレンスルホン酸等のエチレン性不飽和スルホン酸単量体；フマル酸モノブチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノ-2-ヒドロキシプロピル等のエチレン性不飽和多価カルボン酸部分エステル単量体；などが挙げられる。なかでも、エチレン性不飽和カルボン酸が好ましく、エチレン性不飽和モノカルボン酸がより好ましく、メタクリル酸が特に好ましい。これらのエチレン性不飽和酸単量体はアルカリ金属塩またはアンモニウム塩として用いることもできる。これらのエチレン性不飽和酸単量体は単独でまたは2種以上を組合せて用いることができる。エチレン性不飽和酸単量体の使用量は、全単量体100重量部に対して、0.5～10重量部、好ましくは1～8重量部、より好ましくは2～6重量部である。この量が少なすぎると引張強度に劣り、逆に多すぎると風合いに劣る。

【0013】共役ジエン単量体、エチレン性不飽和ニトリル単量体およびエチレン性不飽和酸単量体と共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体としては、例えば、スチレン、アルキルスチレン、ビニルナフタレン等のビニル芳香族単量体；フルオロエチルビニルエーテル等のフルオロアルキルビニルエーテル；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド等のエチレン性不飽和アミド単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸テトラフルオロプロピル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、マレイン酸ジエチル、(メタ)アクリル酸メトキシメチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸シメチル、(メタ)アクリル酸-2-シアノエチル、(メタ)アクリル酸-1-シアノプロピル、(メタ)アクリル酸-2-エチル-6-シアノヘキシル、(メタ)

アクリル酸-3-シアノプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、グリシジル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のエチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体；ジビニルベンゼン、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート等の架橋性単量体；などを挙げるができる。これらのエチレン性不飽和単量体は単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0014】その他のエチレン性不飽和単量体の使用量は、全単量体100重量部に対して、19.5重量部以下、好ましくは14重量部以下、より好ましくは9重量部以下である。この量が多すぎると、風合いと引張強度のバランスに劣る。

【0015】本発明のディップ成形用ラテックスにおける共重合体は、第1のガラス転移温度(T_g1)と第2のガラス転移温度(T_g2)を有し、T_g1とT_g2との差が20℃以下、好ましくは15℃以下、より好ましくは10℃以下である。T_g1とT_g2との差がないのが更に好ましい。この差が20℃を超えると、引張強度に劣る。ここで、T_g1とT_g2との差がないというのは、共重合体がただひとつのガラス転移温度を有することを指す。

【0016】本発明のディップ成形用ラテックスは、上記単量体混合物100重量部を共重合、好ましくは乳化共重合、して得られる。

【0017】T_g1とT_g2との差が20℃以下となるようにするには、エチレン性不飽和ニトリル単量体の10～50重量%、好ましくは15～45重量%を除く単量体混合物の重合反応開始後に、エチレン性不飽和ニトリル単量体の10～50重量%、好ましくは15～45重量%を重合反応系に添加して共重合する。(以下、重合反応開始後に重合反応系に添加するエチレン性不飽和ニトリル単量体を「後添加エチレン性不飽和ニトリル単量体」ともいう。)

後添加エチレン性不飽和ニトリル単量体の量が少なすぎても多すぎても、T_g1とT_g2との差が20℃を超え、ディップ成形物の引張強度に劣る。

【0018】また、重合反応系内の重合転化率が5～95重量%、より好ましくは20～90重量%の範囲内にある時に、後添加エチレン性不飽和ニトリル単量体を重合反応系に添加することが好ましい。この範囲で添加することにより、よりT_g1とT_g2との差が小さくなり、より引張強度が向上する。

【0019】さらに、重合反応系内のエチレン性不飽和ニトリル単量体の重合転化率が40～95重量%、より好ましくは45～92重量%となるように、後添加エチ

レン性不飽和ニトリル単量体を重合反応系に添加することが好ましい。この範囲で添加することにより、よりT_g1とT_g2との差が小さくなり、より引張強度が向上する。

【0020】さらに、後添加エチレン性不飽和ニトリル単量体を、2分割以上に分けて、重合反応系に添加することが好ましい。この場合、後添加エチレン性不飽和ニトリル単量体は、分割回数に応じて、等分して重合反応系に添加することが好ましい。こうすることにより、よりT_g1とT_g2との差が小さくなり、より引張強度が向上する。分割回数を無限回とする、即ち、連続的に添加する方法を採用してもよい。

【0021】本発明のディップ成形用ラテックスにおけるT_g1とT_g2との差をより小さくできる点で、重合反応系内の重合転化率が5～95重量%の範囲内にある時に、重合反応系内のエチレン性不飽和単量体の重合転化率が40～95重量%となるように、後添加エチレン性不飽和ニトリル単量体を、2分割以上に等分して、重合反応系に添加することが特に好ましい。

【0022】共重合は、上記を除き、通常の方法を用いればよい。例えば、乳化共重合の場合、水と乳化剤の存在下に、重合開始剤により、単量体混合物を重合し、所定の重合転化率で重合停止剤を添加して重合反応を停止する。

【0023】乳化剤は、特に限定されないが、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル等の非イオン性乳化剤；ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノレン酸の如き脂肪酸の塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルベンゼンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩等のアニオン性乳化剤；アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジアルキルアンモニウムクロライド、ベンジルアンモニウムクロライド等のカチオン性乳化剤；α、β-不飽和カルボン酸のスルホエステル、α、β-不飽和カルボン酸のサルフェートエステル、スルホアルキルアリアルエーテル等の共重合性乳化剤などを挙げるができる。なかでも、アニオン性乳化剤が好適に用いられる。これらの乳化剤は単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。乳化剤の使用量は、単量体混合物100重量部に対して、0.1～10重量部である。

【0024】水の使用量は、単量体混合物100重量部に対して、80～500重量部、好ましくは100～300重量部である。

【0025】重合開始剤は、特に限定されないが、具体例としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過リン酸カリウム、過酸化水素等の無機過酸化物；ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキ

サイド、クメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサ-2, 5-ジハイドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジ- α -クミルパーオキシド、アセチルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等の有機過酸化化合物；アゾビスイソプロピロニトリル、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソ酪酸メチル等のアゾ化合物；などを挙げることができる。これらの重合開始剤は、それぞれ単独で、あるいは2種類以上を組み合わせ

て使用することができる。過酸化化合物開始剤は、ラテックスを安定して製造することができ、しかも、機械的強度が高く、風合いが柔らかなディップ成形物が得られるので好ましく用いられる。重合開始剤の使用量は、単量体混合物100重量部に対して、0.01~1.0重量部であることが好ましい。

【0026】また、過酸化化合物開始剤は還元剤との組み合わせで、レドックス系重合開始剤として使用することができる。この還元剤としては、特に限定されないが、硫酸第一鉄、ナフテン酸第一銅等の還元状態にある金属イオンを含有する化合物；メタンスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸化合物；ジメチルアニリン等のアミン化合物；などが挙げられる。これらの還元剤は単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。還元剤の使用量は、過酸化化合物1重量部に対して0.03~1.0重量部であることが好ましい。

【0027】重合停止剤としては、例えば、ヒドロキシルアミン、ヒドロキシアミン硫酸塩、ジエチルヒドロキシアミン、ヒドロキシアミンスルホン酸およびそのアルカリ金属塩、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、

【0028】乳化共重合に際して、必要に応じて、分子量調整剤、粒径調整剤、キレート化剤、酸素捕捉剤等の重合副資材を使用することができる。

【0029】重合温度は、特に限定されないが、通常、5~95℃、好ましくは30~70℃である。重合反応を停止する際の重合転化率は、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上である。

【0030】重合反応を停止した後、所望により、未反応の単量体を除去し、固形分濃度やpHを調整してラテックスを得る。

【0031】ラテックスには、必要に応じて、老化防止

剤、防腐剤、抗菌剤、分散剤などを適宜添加できる。

【0032】ラテックスの数平均粒子径は、好ましくは60~300nm、より好ましくは80~150nmである。なお、この粒子径は、乳化剤および重合開始剤の使用量を調節するなどして、所望の値に調整できる。

【0033】本発明のディップ成形用組成物は、上記のディップ成形用ラテックスを含有してなる。

【0034】本発明のディップ成形用組成物には、加硫剤および加硫促進剤を配合することが好ましく、さらに所望により、酸化亜鉛を配合してもよい。加硫剤としては、ディップ成形において通常用いられるものが使用でき、例えば、粉末硫黄、硫黄華、沈降硫黄、コロイド硫黄、表面処理硫黄、不溶性硫黄などの硫黄；ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等のポリアミン類；などが挙げられる。なかでも、硫黄が好ましい。加硫剤の使用量は、ラテックス固形分100重量部に対して、1~10重量部、好ましくは2~5重量部である。

【0035】加硫促進剤としては、ディップ成形において通常用いられるものが使用でき、例えば、ジエチルジチオカルバミン酸、ジブチルジチオカルバミン酸、ジ-2-エチルヘキシルジチオカルバミン酸、ジシクロヘキシルジチオカルバミン酸、ジフェニルジチオカルバミン酸、ジベンジルジチオカルバミン酸などのジチオカルバミン酸類およびそれらの亜鉛塩；2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛、2-メルカプトチアゾリン、ジベンゾチアジル・ジスルフィド、2-(2, 4-ジニトロフェニルチオ)ベンゾチアゾール、2-(N, N-ジエチルチオ・カルバイルチオ)ベンゾチアゾール、2-(2, 6-ジメチル-4-モルホリノチオ)ベンゾチアゾール、2-(4'-モルホリノ・ジチオ)ベンゾチアゾール、4-モルホニル-2-ベンゾチアジル・ジスルフィド、1, 3-ビス

(2-ベンゾチアジル・メルカプトメチル)ユリアなどが挙げられる。なかでも、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛が好ましい。これらの加硫促進剤は、単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。加硫促進剤の使用量は、ラテックス固形分100重量部に対して、0.1~1.0重量部、好ましくは0.5~5重量部である。

【0036】酸化亜鉛の使用量は、ラテックス固形分100重量部に対して、5重量部以下、好ましくは1重量部以下、より好ましくは0.2重量部以下である。

【0037】本発明のディップ成形用組成物には、さらに所望により、通常配合される、pH調整剤、増粘剤、老化防止剤、分散剤、顔料、充填剤、軟化剤などを配合してもよい。また、本発明の目的を損なわない限り、天然ゴムラテックス、イソプレンゴムラテックス等のその他のラテックスを併用することもできる。

【0038】本発明のディップ成形用組成物の固形分濃度は、好ましくは20～40重量%、より好ましくは25～35重量%である。本発明のディップ成形用組成物のpHは、8～11の範囲にあることが好ましい。

【0039】本発明のディップ成形物は、上記ディップ成形用組成物をディップ成形してなる。ディップ成形法は、通常の方法を採用すればよい。ディップ成形法としては、例えば、直接浸漬法、アノード凝着浸漬法、ティーン凝着浸漬法などが挙げられる。なかでも、均一な厚みを有するディップ成形物が得られやすい点で、アノード凝着浸漬法が好ましい。

【0040】アノード凝着浸漬法の場合、例えば、ディップ成形用型を凝固剤溶液に浸漬して、該型表面に凝固剤を付着させた後、それをディップ成形用組成物に浸漬して、該型表面にディップ成形層を形成する。

【0041】凝固剤としては、例えば、塩化バリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウムなどのハロゲン化物；硝酸バリウム、硝酸カルシウム、硝酸亜鉛などの硝酸塩；酢酸バリウム、酢酸カルシウム、酢酸亜鉛など酢酸塩；硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウムなどの硫酸塩などが挙げられる。なかでも、塩化カルシウム、硝酸カルシウムが好ましい。凝固剤は、通常、水、アルコール、またはそれらの混合物の溶液として使用する。凝固剤濃度は、通常、5～70重量%、好ましくは20～50重量%である。

【0042】得られたディップ成形層は、通常、加熱処理を施し加硫する。加熱処理を施す前に、水、好ましくは30～70℃の温水、に1～60分程度浸漬し、水溶性不純物（例えば、余剰の乳化剤や凝固剤など）を除去してもよい。この操作は、ディップ成形層を加熱処理した後に行ってもよいが、より効率的に水溶性不純物を除去できる点から、熱処理前に行うのが好ましい。

【0043】このようにして得られたディップ成形層は、100～150℃の温度で、10～120分の加熱処理を行い、加硫する。加熱の方法としては、赤外線や熱空気による外部加熱または高周波による内部加熱による方法が採用できる。なかでも、熱空気による加熱が好ましい。

【0044】加硫したディップ成形層をディップ成形用型から脱着することによって、ディップ成形物が得られる。脱着方法は、手で成形用型から剥がしたり、水圧や圧縮空気の圧力により剥がしたりする方法が採用できる。

【0045】脱着後、さらに60～120℃の温度で、10～120分の加熱処理を行ってもよい。

【0046】ディップ成形物は、さらに、その内側および／または外側の表面に、表面処理層を形成してあってもよい。

【0047】本発明のディップ成形物は、厚みが約0.

1～約3ミリのものが製造でき、特に厚みが0.1～0.3ミリの薄手のものに好適に使用できる。具体的には、哺乳瓶用乳首、スポイト、導管、水枕などの医療用品；風船、人形、ボールなどの玩具や運動具；加圧成形用バッグ、ガス貯蔵用バッグなどの工業用品；手術用、家庭用、農業用、漁業用および工業用の手袋；指サックなどが挙げられる。特に、薄手の手術用手袋に好適である。

【0048】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。なお、実施例中の「%」および「部」は特に断りのない限り、重量基準である。

【0049】〔評価方法〕

（重合系内のアクリロニトリルの重合転化率）重合反応液の一部を採取し、ガスクロ法によって、未反応アクリロニトリル量を測定した。この量と仕込みのアクリロニトリル量とから、仕込みのアクリロニトリル量に対する、共重合体に転化したアクリロニトリル量の割合を計算した。

（共重合体のガラス転移温度の測定）共重合体ラテックスを枠つきガラス板に流延し、温度23℃、相対湿度50%で48時間放置し、厚み1mmの乾燥フィルムを得た。この乾燥フィルムをサンプルとして、高感度示差走査熱量計（RDC220：セイコー電子工業（株）製）を用いて、測定開始温度-100℃、昇温速度10℃/分の条件で、共重合体のガラス転移温度を測定した。

【0050】（ディップ成形品の物性評価用試験片の作製）ASTM D412に準じて、ゴム手袋状のディップ成形品をダンベル（Die-C）で打ち抜いて、試験片とした。

（300%伸張時の応力）試験片を、テンシロン万能試験機（RTC-1225A：株式会社オリエンテック製）で、引張速度500mm/分で引っ張り、伸び率が300%の時の引張応力を測定した。この値が小さいほど、風合いに優れる。

（引張強度）試験片を、テンシロン万能試験機で、引張速度500mm/分で引っ張り、破断直前の引張強度を測定した。

（破断時伸び）試験片を、テンシロン万能試験機で、引張速度500mm/分で引っ張り、破断直前の伸びを測定した。

【0051】（実施例1）耐圧重合反応器に、アクリロニトリル18部、メタクリル酸3部、1,3-ブタジエン75部、分子量調整剤としてt-ブチルメチルカプタン0.3部、脱イオン水150部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2.5部、過硫酸カリウム0.2部およびエチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.1部を仕込んだ後、系内温度を35℃にして重合反応を開始した。重合反応系内の重合転化率が60%になった時点

（この時のアクリロニトリルの重合転化率は67%であ

った。)で、アクリロニトリル4部を重合反応系に添加した。さらに、35℃を保持したまま、重合転化率が97%になるまで重合反応を継続し、その後、ジエチルヒドロキシルアミン0.1部を添加して重合反応を停止した。得られた共重合体ラテックスから、未反応単量体を留去した後、固形分濃度とpHを調整し、固形分濃度40%、pH8.5の共重合体ラテックスAを得た。得られた共重合体ラテックスの特性値を表1に示す。硫黄3部、酸化亜鉛0.1部、ジブチルカルバミン酸亜鉛1.5部、水酸化カリウム0.03部および水4.63部を混合して調製した加硫剤分散液9.26部を、共重合体ラテックス250部(固形分100部)に混合してディップ成形用組成物を得た。

【0052】一方、硝酸カルシウム20部、非イオン性乳化剤のポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル*

*0.05部及び水80部を混合して調製した凝固剤水溶液に手袋型を1分間浸漬し、引き上げた後、3分間50℃で乾燥して、凝固剤を手袋型に付着させた。次に、凝固剤の付着した手袋型を上記のディップ成形用組成物に6分間浸漬し、引き上げた後、そのディップ成形層が形成された手袋型を25℃で3分間乾燥し、次いで40℃の温水に3分間浸漬して、水溶性不純物を溶出させた。次いで、その手袋型を80℃で20分間乾燥し、引き続き、120℃で25分間熱処理してディップ成形層を加硫させた。最後に加硫したディップ成形層を手袋型から剥し手袋形状のディップ成形物を得た。このディップ成形物の評価結果を表1に示す。

【0053】

【表1】

	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
単量体組成						
初期仕込み:部						
1,3-ブタジエン	75	75	75	79	75	79
メタクリル酸	3	3	3	2	3	2
アクリロニトリル	18	15	13	15.5	22	19
重合開始後のアクリロニトリルの添加量:部						
重合転化率:30%	—	—	3(50%)*1	—	—	—
重合転化率:40%	—	3.5(50%)*1	—	—	—	—
重合転化率:60%	4(67%)*1	—	3(70%)*1	3.5(69%)*1	—	—
重合転化率:70%	—	3.5(74%)*1	—	—	—	—
重合転化率:90%	—	—	3(91%)*1	—	—	—
共重合体ラテックス	A	B	C	D	E	F
T _{g1} (℃)	-48.6	-42.3	-40.5	-49.5	-51.0	-53.7
T _{g2} (℃)	-31.8	-32.0	-34.4	-32.4	-24.1	-26.5
T _{g1} とT _{g2} との差(℃)	16.8	10.3	8.1	17.1	26.9	27.2
ディップ成形物の特性						
300%伸張時の応力(MPa)	1.9	2.0	2.1	1.9	1.9	1.8
引張強度(MPa)	22.3	23.9	25.1	21.5	17.5	16.4
破断時伸び(%)	580	580	570	580	820	570

*1:()内の値は、アクリロニトリルを添加する際の重合系内のアクリロニトリルの重合転化率を示す。

【0054】（実施例 2～4）初期の単量体混合物の仕込み量、重合反応開始後に添加するアクリロニトリル量およびその添加する際の条件を表 1 に示すように変えた以外は、実施例 1 と同様に行ない、共重合体ラテックス B～D を得た。それぞれの共重合体ラテックスの特性値を表 1 に示す。共重合体ラテックス A に代えて、それぞれ、共重合体ラテックス B～D を用いた以外は、実施例 1 と同様にディップ成形物を得た。ディップ成形物の評価結果を表 1 に示す。

【0055】（比較例 1 および 2）初期の単量体混合物の仕込み量を表 1 に示すように変え、重合開始後のアクリロニトリルの添加を行なわない以外は、実施例 1 と同様に行ない、共重合体ラテックス E および F を得た。それぞれの共重合体ラテックスの特性値を表 1 に示す。共重合体ラテックス A に代えて、それぞれ、共重合体ラテックス E および F を用いた以外は、実施例 1 と同様にディップ成形物を得た。ディップ成形物の評価結果を表 1 に示す。

【0056】表 1 から次のようなことがわかる。重合開*

* 始後のアクリロニトリルの添加を行なわないで製造した比較例の共重合体ラテックス E および F は、T_g 1 と T_g 2 との差が 20℃ を超え、風合いに優れるものの、引張強度が不十分である。これらに対して、実施例 1～4 の重合開始後にアクリロニトリルを添加して共重合して得られた共重合体ラテックス A～D は、いずれも T_g 1 と T_g 2 との差が 20℃ 以下であり、風合いと引張強度に優れている。特に、2 回以上に分けてアクリロニトリルを添加して製造した実施例 2 および 3 の共重合体ラテックスは、T_g 1 と T_g 2 との差がより小さくなり、より引張強度に優れている。

【0057】

【発明の効果】本発明によれば、エチレン性不飽和ニトリル単量体の一部を重合反応開始後に重合反応系に添加して共重合して得られるディップ成形用ラテックスは、従来の方法で得られるものに比べ、T_g 1 と T_g 2 との差が小さい特徴を有し、これを使用して得られたディップ成形物は、風合いに優れ、かつ十分な引張強度を有する。

フロントページの続き

F ターム (参考) 4F071 AA12 AA12X AA32X AA34X
AA86 AF15 AF26 AF43 AF43Y
AH19 BA05 BB13 BC01
4J011 AA07 AC03 BA03 BB01 BB07
BB08 BB09
4J100 AB01S AB02S AB03S AB04S
AB07R AB16S AE09S AJ02R
AJ08R AJ09R AK31R AK32R
AL03S AL04S AL08S AL09S
AL10S AL34S AL36R AL41R
AL63S AL66S AM01Q AM02Q
AM03Q AM15S AM21S AS01P
AS02P AS03P AS04P AS07P
BA03R BA03S BA04S BA05S
BA06S BA08S BA31S BA40Q
BA40S BA56R BB01Q BB17S
CA05 CA06 DA25 DA51 EA07
FA37 JA51 JA60